



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 44 20 516 A 1**

⑲ Aktenzeichen: P 44 20 516.3
⑳ Anmeldetag: 13. 6. 94
㉑ Offenlegungstag: 14. 12. 95

⑥ Int. Cl. 8:
C 08 G 63/664
C 08 G 63/20
B 01 F 17/52
A 61 K 47/14
A 61 K 7/00
C 07 C 69/708
C 07 C 67/24
// C 08 G 63/21, B 01 F
17/00, C 07 C 31/18,
31/22, 43/13

DE 44 20 516 A 1

㉒ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉓ Erfinder:
Ansmann, Achim, Dr., 40699 Erkrath, DE; Kawa, Rolf,
40789 Monheim, DE; Kries, Rainer von, Dr., 89257
Illertissen, DE; Strauß, Gabriele, 40583 Düsseldorf,
DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉔ Polyolpolyhydroxystearate

㉕ Es werden neue Polyolpolyhydroxystearate als W/O-Emul-
gatoren vorgeschlagen, die man erhält, indem man Polyhy-
droxystearinsäure mit einem Eigenkondensationsgrad im
Bereich von 2 bis 20 mit Polyolen, vorzugsweise Polyglycerin
in an sich bekannter Weise verestert. Die Stoffe verfügen
über ein verbessertes Emulgiervermögen.

DE 44 20 516 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Polyolpolyhydroxystearate, erhältlich durch Veresterung von Polyhydroxystearinsäure mit Polyolen, vorzugsweise technischem Polyglycerin einer definierten Zusammensetzung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung, Mittel, die diese Stoffe enthalten sowie die Verwendung der neuen Polyolpolyhydroxystearate als W/O-Emulgatoren

Stand der Technik

Polyglycerinpolyricinoleate sind seit langem als W/O-Emulgatoren bekannt und können zur Formulierung von niedrigviskosen W/O-Emulsionen eingesetzt werden [vgl. EP-A1 0559013 (Th. Goldschmidt), EP-A1 0440203 (Lotte Co.) und WO 85/04346 (Meiji Milk Prods.)]. Es zeigt sich jedoch, daß Polyglycerinpolyricinoleate des Marktes nicht mit allen in der Kosmetik üblicherweise eingesetzten Öle Emulsionen bilden, sondern nur mit solchen eines bestimmten Polaritätsbereiches; zudem sind diese Emulsionen nur eingeschränkt lagerstabil. Ein wesentlicher Nachteil besteht vor allem darin, daß die handelsüblichen Produkte nicht in der Lage sind, Emulsionen mit stark polaren Ölen wie beispielsweise Pflanzenölen ausreichend zu stabilisieren. Im Hinblick auf die besondere ökotoxikologische Verträglichkeit derartiger Emulsionen wird jedoch gerade dies im Markt gewünscht.

Die Aufgabe der Erfindung hat nun darin bestanden, neue W/O-Emulgatoren zur Verfügung zu stellen, die mit einem breiten Spektrum von Ölkörpern lagerstabile Emulsionen ergeben.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind Polyolpolyhydroxystearate, die man erhält, indem man Polyhydroxystearinsäure mit einem Eigenkondensationsgrad im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, mit Polyolen in an sich bekannter Weise verestert.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß Kondensationsprodukte von Polyolen, vorzugsweise technischem Polyglycerin, mit Polyhydroxystearinsäure deutlich bessere Emulgiereigenschaften aufweisen als vergleichbare bekannte Produkte auf Basis von Polyricinolsäure. Insbesondere können auch stark polare Pflanzenöle in stabile Emulsionen eingebracht werden. Die Erfindung schließt ferner die Erkenntnis ein, daß bereits die Zugabe geringer Mengen der erfindungsgemäßen Polyolpolyhydroxystearate zu Polyolpolyricinoleaten deren Emulgiereigenschaften nachhaltig verbessert. Ferner wurde überraschenderweise festgestellt, daß die Kondensationsprodukte auf Basis der 12-Hydroxystearinsäure flüssig sind, obwohl die eingesetzte Säure einen Schmelzpunkt im Bereich von 75° C aufweist. Somit ist neben der klassischen "Heiß-Heiß-Herstellung auch eine energie-sparende "Kalt-Kalt"-Herstellung der Emulsionen problemlos möglich.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die Erfindung Polyglycerinpolyhydroxystearate, die man erhält, indem man Polyhydroxystearinsäure mit einem Eigenkondensationsgrad im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, mit einem Polyglyceringemisch der Zusammensetzung (GC-Methode)

Glycerin: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
 Diglycerine: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
 Triglycerine: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
 Tetraglycerine: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
 Pentaglycerine: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
 Oligoglycerine: ad 100 Gew.-%

in an sich bekannter Weise verestert; in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolpolyhydroxystearaten, bei dem man Polyhydroxystearinsäure mit einem Eigenkondensationsgrad im Bereich von 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10, mit Polyolen in an sich bekannter Weise verestert.

Polyole

Unter dem Begriff Polyole sind Stoffe zu verstehen, die über mindestens zwei, vorzugsweise 3 bis 12 und insbesondere 3 bis 8 Hydroxylgruppen und 2 bis 12 Kohlenstoffatome verfügen. Typische Beispiele sind:

- *** Glycerin,
- *** Alkylenglycole wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol;
- *** Polyglycerin;
- *** Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- *** Alkylglucoside mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 8 und insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffen im Alkylrest wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- *** Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- *** Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;

*** Aminozucker wie beispielsweise Glucamin.

Polyglycerin

Unter den neuen Emulgatoren kommt Umsetzungsprodukten auf Basis von Polyglycerin wegen ihrer ausgezeichneten anwendungstechnischen Eigenschaften eine besondere Bedeutung zu. Als besonders vorteilhaft hat sich die Verwendung von ausgewählten Polyglycerinen erwiesen, die die folgende Homologenverteilung aufweisen (in Klammern angegeben sind die bevorzugten Bereiche):

Glycerin: 5 bis 35 (15 bis 30) Gew.-%
 Diglycerine: 15 bis 40 (20 bis 32) Gew.-%
 Triglycerine: 10 bis 35 (15 bis 25) Gew.-%
 Tetraglycerine: 5 bis 20 (8 bis 15) Gew.-%
 Pentaglycerine: 2 bis 10 (3 bis 8) Gew.-%
 Oligoglycerine: ad 100 Gew.-%

Herstellung der Polyolpolyhydroxystearate

Die Herstellung der Polyolpolyhydroxystearate kann in an sich bekannter Weise erfolgen. Im Fall der Polyglycerinpolyhydroxystearate wird dabei vorzugsweise zunächst das Polyglycerin und dann die Polyhydroxystearinsäure hergestellt und schließlich beide verestert.

Die Herstellung eines Polyglycerins der oben genannten Zusammensetzung kann durch Eigenkondensation von Glycerin in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren wie beispielsweise Kaliumcarbonat, Silicaten gemäß DE-A1 4029323 (Henkel) oder Boraten gemäß DE-A1 4117033 (Henkel) bei Temperaturen im Bereich von 200 bis 260°C durchgeführt werden.

Die Herstellung der Polyhydroxystearinsäure erfolgt beispielsweise durch alkalisch katalysierte Polykondensation von Hydroxystearinsäure, vorzugsweise 12-Hydroxystearinsäure, die durch Härtung von Ricinolsäure bzw. technischer Ricinusölsäure gewonnen wird. Vorzugsweise werden dabei lineare Veresterungsprodukte mit 2 bis 10 und insbesondere 2 bis 8 Fettsäureeinheiten gebildet. Typischerweise wird die folgende Verteilung (GPC-Methode) erreicht:

Monomere: 1 bis 10 Gew.-%
 Dimere: 5 bis 15 Gew.-%
 Trimere: 5 bis 15 Gew.-%
 Tetramere: 5 bis 15 Gew.-%
 Pentamere: 5 bis 15 Gew.-%
 Hexamere: 5 bis 15 Gew.-%
 Heptamere: 5 bis 15 Gew.-%
 Octamere: 1 bis 10 Gew.-%
 Oligomere: ad 100 Gew.-%

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung werden Gemische von Hydroxystearinsäure und Ricinolsäure bzw. technischer Ricinusölsäure, die zu etwa 90 Gew.-% aus Ricinolsäure besteht, im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 1 : 99 und vorzugsweise 75 : 25 bis 10 : 90 eingesetzt. In gleicher Weise ist es möglich, die Säuren einzeln zu kondensieren und anschließend die Kondensate abzumischen.

Bei der nachfolgenden Kondensation der Polyolkomponente, beispielsweise des Polyglycerins mit der Polyhydroxystearinsäure bzw. den Gemischen mit Polyricinolsäure, wird eine komplexe Mischung homologer Polyester gebildet. Die Anteile an Mono-, Di-, Tri- und Oligoestern in den erfindungsgemäßen Polyolpolyhydroxystearaten und vorzugsweise Polyglycerinpolyhydroxystearaten richtet sich nach den Einsatzverhältnissen der Ausgangsverbindungen. In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Polyolpolyhydroxystearat mit besonders vorteilhaften anwendungstechnischen Eigenschaften erhalten, indem man etwa 1000 kg 12-Hydroxystearinsäure solange einer Eigenkondensation unterwirft, bis ein Produkt mit einer Säurezahl im Bereich von 50 bis 55 resultiert und dieses dann mit etwa 150 kg Polyglycerin der oben angegebenen Zusammensetzung weiter verestert, bis die Säurezahl bis auf einen Wert kleiner 2 abgenommen hat.

Kondensationsprodukte auf Basis von Polyglycerin und Polyhydroxystearinsäure bzw. Polyhydroxystearinsäure/Polyricinolsäure können über ihre Iodzahl charakterisiert werden. Typische Beispiele sind Polyester mit einer Iodzahl < 10 (Basis 100% 12-Hydroxystearinsäure) bzw. 65 bis 80 (Basis 90% 12-Hydroxystearinsäure, 10% Ricinolsäure).

Kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft kosmetische und/oder pharmazeutische Mittel mit einem Gehalt der neuen Polyolpolyhydroxystearate und insbesondere der Polyglycerinpolyhydroxystearate.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen beansprucht, die Polyolpolyhydroxystearate, insbesondere Polyglycerinpolyhydroxystearate und Polyolpolyricinoleate, insbesondere Polyglycerinpolyricinoleate im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 1 : 99, vorzugsweise 75 : 25 bis 10 : 90 enthalten.

Als Hilfs- und Zusatzstoffe kommen ferner Ölkörper, Co-Emulgatoren, Fette und Wachse, Stabilisatoren, Verdickungsmittel, biogene Wirkstoffe, Filmbildner, Duftstoffe, Farbstoffe, Perlglanzmittel, Konservierungsmittel, UV-Filter, Pigmente, Elektrolyte (z. B. Magnesiumsulfat) und pH-Regulatoren in Frage.

5

Ölkörper

Als Ölkörper kommen beispielsweise aliphatische und/oder naphthenische Kohlenwasserstoffe, Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C_6 – C_{20} -Fettsäuren mit linearen C_6 – C_{20} -Fettalkoholen, Ester von verzweigten C_6 – C_{13} -Carbonsäuren mit linearen C_6 – C_{18} -Fettalkoholen, Ester von linearen C_6 – C_{18} -Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C_6 – C_{10} -Fettsäuren, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, Guerbetcarbonate und/oder Dialkylether in Betracht. Von besonderer Bedeutung ist hierbei, daß sich die erfindungsgemäßen Polyglycerinpolyricinoleate zur Bildung von Emulsionen unter Verwendung sowohl von polaren, als auch mittel- oder unpolaren Ölkörpern mit Dipolmomenten in einem Bereich von kleiner 1 bis größer 2,5 Debye eignen.

Co-Emulgatoren

Als Co-Emulgatoren können nichtionogene, ampholytische und/oder zwitterionische grenzflächenaktive Verbindungen verwendet werden, die sich durch eine lipophile, bevorzugt lineare, Alkyl- oder Alkenylgruppe und mindestens eine hydrophile Gruppe auszeichnen. Diese hydrophile Gruppe kann sowohl eine ionogene als auch eine nichtionogene Gruppe sein.

Nichtionogene Emulgatoren enthalten als hydrophile Gruppe z. B. eine Polyolgruppe, eine Polyalkylenglycol-ethergruppe oder eine Kombination aus Polyol- und Polyglycol-ethergruppe. Bevorzugt sind solche Mittel, die als O/W-Emulgatoren nichtionogene Tenside aus der Gruppe der

*** Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe,

*** C_{12} – C_{18} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin,

*** Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten C_8 – C_{18} -Fettsäuren und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte,

*** C_8 – C_{18} -Alkylmono- und -oligoglycoside und deren ethoxylierte Analoga und

*** Anlagerungsprodukte von 15 bis 60 Mol Ethylenoxid an Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl,

enthalten. Ebenfalls geeignet sind Mischungen von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxyierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht.

C_{12} – C_{18} -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE-PS 20 24 051 als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt. C_8 – C_{18} -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung als oberflächenaktive Stoffe sind beispielsweise aus US 3839318, US 3707535, US 3547828, DE-OS 19 43 689, DE-OS 20 36 472 und DE-A1 3001064 sowie EP-A 0077167 bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisationsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine $-\text{COO}^-$ oder $-\text{SO}_3^-$ -Gruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-dimethylammonium-glycinat, beispielsweise das Kokosalkyl-dimethylammonium-glycinat, N-Acyl-aminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinat, beispielsweise das Kokosacylaminopropyl-dimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxymethyl-3-hydroxyethyl-imidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminooethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung Cocamidopropyl Betaine bekannte Fettsäureamid-Derivat.

Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_8 – C_{18} -Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine $-\text{COOH}$ - oder $-\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkylaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren

mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C₁₂₋₁₈-Acylsarcosin.

Als W/O-Kinilatoren kommen in Betracht:

- *** Anlagerungsprodukte von 2 bis 15 Mol Ethylenoxid and Ricinusöl und/oder gehärtetes Ricinusöl; 5
- *** Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C₁₂-C₂₂-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z. B. Sorbit) sowie Polyglucoside (z. B. Cellulose);
- *** Trialkylphosphate;
- *** Wollwachsalkohole; 10
- *** Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate;
- *** Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß DE-PS 11 65 574 sowie
- *** Polyalkylenglycole.

Weitere Zusatzstoffe

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u. a. Bienenwachs, Paraffinwachs oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen wie beispielsweise Fettalkohole, Monoglyceride und Fettsäuren in Frage.

Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren wie z. B. Magnesium-, Aluminium und/oder Zinkstearat eingesetzt werden. 20

Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise vernetzte Polyacrylsäuren und deren Derivate, Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tyiosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, Polyacrylate, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Pflanzenextrakte, Eiweißhydrolysate und Vitaminkomplexe zu verstehen. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Hydrocolloide wie Chitosan, mikrokristallines Chitosan oder quaternisiertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate und ähnliche Verbindungen. 25

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Formaldehydlösung, p-Hydroxybenzoat oder Sorbinsäure. 30

Als Perlglanzmittel kommen beispielsweise Glycoldistearinsäureester wie Ethylenglycoldistearat, aber auch Fettsäuren und Fettsäuremonoglycolester in Betracht.

Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, veröffentlicht im Verlag Chemie, Weinheim, 1984, zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt. 35

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 0,01 bis 80, vorzugsweise 0,05 bis 40 Gew.-% und der nicht wäßrige Anteil ("Aktivsubstanz") 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — betragen. Die Herstellung der Mittel kann in an sich bekannter Weise, d. h. beispielsweise durch Heiß-, Kalt-, Heiß-Heiß/Kalt- bzw. PIT-Emulgierung erfolgen. Hierbei handelt es sich um ein rein mechanisches Verfahren, eine chemische Reaktion findet nicht statt. 40

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Polyolpolyhydroxystearate zeichnen sich durch ein verbessertes Emulgiervermögen aus. Die resultierenden Emulsionen besitzen eine gegenüber den Produkten des Stands der Technik höhere Lager- und insbesondere Wärmestabilität. 45

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Polyolpolyhydroxystearate im allgemeinen und der Polyglycerinpolyhydroxystearate im besonderen, gegebenenfalls in Abmischung mit Polyglycerinpolyricinoleaten, als W/O-Emulgatoren für kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen wie z. B. Hautcremes, Körperlotionen, Sonnenschutzmittel und dergleichen, in denen sie in Konzentrationen von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% — bezogen auf die Mittel — enthalten sein können. 50

Beispiele

1. Eingesetzte Polyolpolyhydroxystearate

- A) Polyglycerinpolyricinoleat, IZ = 85 (zum Vergleich)
- B) Polyglycerinpolyester auf Basis eines Ausgangsfettsäuregemisches aus 9 Gewichtsteilen Ricinolsäure und 1 Teil 12-Hydroxystearinsäure; IZ = 75
- C) Polyglycerinpolyester bestehend aus 9 Gewichtsteilen Polyglycerinpolyricinoleat und 1 Gewichtsteil Polyglycerinpolyhydroxystearat; IZ = 75
- D) Polyglycerinpolyhydroxystearat; IZ < 10

Die Zusammensetzung der Polyglycerininkomponenten betrug 20 Gew.-% Glycerin, 30 Gew.-% Diglycerine, 20 Gew.-% Triglycerine, 15 Gew.-% Tetraglycerine, 5 Gew.-% Pentaglycerine und 10 Gew.-% Oligoglycerine. 55

Die Zusammensetzung der Polyhydroxyfettsäure betrug 5 Gew.-% Monomere, jeweils 10 Gew.-% Dimere

DE 44 20 516 A1

bis Heptamere, 6 Gew.-% Octamere und ad 100 Gew.-% Oligomere.

Die Produkte B, C und D sind erfindungsgemäß, Produkt A dient zum Vergleich.

II. Anwendungstechnische Untersuchungen

Die Eigenschaften der erfindungsgemäßen Emulgatoren B, C und D sowie des Vergleichsemulgators A wurden in verschiedenen W/O-Emulsionen gemäß Tabelle 1 getestet. Die Rezepturen R1 bis R3 sind erfindungsgemäß, Rezeptur R4 dient zum Vergleich. Die Viskosität der Produkte wurde nach Lagerung (1 Tag, 1 Woche bzw. 4 Wochen) nach Brookfield, RVF, 23°C, Spindel 5, 10 UpM bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 1

Eingesetzte Rezepturen

	<u>R1</u>	<u>R2</u>	<u>R3</u>	<u>R4</u>
	%	%	%	%
Emulgator A	-	-	-	7,0
Emulgator B	7,0	-	-	-
Emulgator C	-	7,0	-	-
Emulgator D	-	-	7,0	-
Mandelöl	20,0	20,0	20,0	20,0
Glycerin, 86 Gew.-%ig	5,0	5,0	5,0	5,0
MgSO ₄ * 7H ₂ O	0,5	0,5	0,5	0,5
Formaldehyd	0,1	0,1	0,1	0,1
Wasser	ad 100 %			

Tabelle 2

Anwendungstechnische Ergebnisse

Rezeptur	Viskosität [mPa*s]			Stabilität	
	1d	1w	4w	1w	4w
R1	20000	19600	20000	stabil	stabil
R2	20800	20800	20000	stabil	stabil
R3	15200	14000	14000	stabil	stabil
R4	-	-	-	emulgiert nicht	

III. Formulierungsbeispiele

I) Kosmetische Hautlotion

Produkt D	3 Gew.-%
Monomuls® 90-O 18	1 Gew.-%
Bienenwachs	1 Gew.-%
Cetiol® OE	5 Gew.-%
Cetiol® LC	6 Gew.-%
Jojoba Öl	12 Gew.-%
Glycerin	5 Gew.-%
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1 Gew.-%
Formalin	0,15 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%
Viskosität	8000 mPa*s

II) Kosmetische Nährcreme

Produkt D	4 Gew.-%
Lameform® TGI	4 Gew.-%
Bienenwachs	3 Gew.-%
Mandelöl	20 Gew.-%
Glycerin	5 Gew.-%
MgSO ₄ · 7H ₂ O	1 Gew.-%
Formalin	0,15 Gew.-%
Wasser	ad 100 Gew.-%
Viskosität	700 000 mPa*s

Die Viskositäten der beiden Produkte wurden mit einem Brookfield RVF-Viskosimeter bei 23°C bestimmt. Für das Produkt I wurde Spindel 5 (10 UpM) und für Produkt II Spindel E (4 UpM, mit Helipath) verwendet.

Die Produktbezeichnungen Monomuls® 90-O 18, Cetiol® OE, Cetiol® LC und Lameform® TGI stehen für Ölsäuremonoglycerid, Di-n-octylether, C_{8/10}-Fettsäure-C_{12/18}-kokosalkylester und Triglycerintrisostearat der Henkel KGaA, Düsseldorf /FRG.

Patentansprüche

1. Polyolpolyhydroxystearate, dadurch erhältlich, daß man Polyhydroxystearinsäure mit einem Eigenkon-

DE 44 20 516 A1

densationsgrad im Bereich von 2 bis 20 mit Polyolen in an sich bekannter Weise verestert.

2. Polyglycerinpolyhydroxystearate, dadurch erhältlich, daß man Polyhydroxystearinsäure mit einem Eigenkondensationsgrad im Bereich von 2 bis 10 mit einem Polyglycingemisch der Zusammensetzung

- 5 Glycerin: 5 bis 30 Gew.-%
- Diglycerine: 15 bis 40 Gew.-%
- Triglycerine: 10 bis 30 Gew.-%
- Tetraglycerine: 5 bis 20 Gew.-%
- Pentaglycerine: 2 bis 10 Gew.-%
- 10 Oligoglycerine: ad 100 Gew.-%

in an sich bekannter Weise verestert.

- 3. Verfahren zur Herstellung von Polyolpolyhydroxystearaten, bei dem man Polyhydroxystearinsäure mit einem Eigenkondensationsgrad im Bereich von 2 bis 20 mit Polyolen in an sich bekannter Weise verestert.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyole einsetzt, ausgewählt aus der Gruppe, die gebildet wird von Glycerin, Alkylenglycolen, Polyglycerin, Methylolverbindungen, Niedrigalkylglucosiden, Zuckeralkoholen, Zuckern und Aminozuckern.
- 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Abmischungen von Polyhydroxystearinsäure und Polyricinolsäure im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 1 : 99 einsetzt.
- 20 6. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend Polyolpolyhydroxystearate nach Anspruch 1.
- 7. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend Polyolpolyhydroxystearate nach Anspruch 1 und Polyolpolyricinoleate im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 1 : 99.
- 8. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend Polyglycerinpolyhydroxystearate nach Anspruch 1 und Polyglycerinpolyricinoleate im Gewichtsverhältnis 99 : 1 bis 1 : 99.
- 25 9. Verwendung von Polyolpolyhydroxystearaten nach Anspruch 1 als W/O-Emulgatoren für kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen.
- 10. Verwendung von Polyglycerinpolyhydroxystearaten, gegebenenfalls in Abmischung mit Polyglycerinpolyricinoleaten als W/O-Emulgatoren für kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen.